Beiträge zur Kenntniss

der

Meconsäure, Comensäure und Pyromeconsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

kais. Universität Strassburg

vorgelegt

von

Ernst Ihlée
aus Crefeld.

DONAUESCHINGEN.
Druck der Alb. Willibald'schen Hofbuchdruckerei.
1876.

36

Beiträge zur Kenntniss

der

Meconsäure, Comensäure und Pyromeconsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

kais. Universität Strassburg

vorgelegt

von

Ernst Ihlée
aus Crefeld.

DONAUESCHINGEN.
Druck der Alb. Willibald'schen Hofbuchdruckerei.
1876.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0123

Vorliegende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, welchen er mir hierbei zu Theil werden liess, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

In den verschiedenen auf den menschlichen Organismus heftig wirkenden, organischen Substanzen nahm man schon seit langer Zeit Bestandtheile an, welchen man die Ursache dieser Wirkungen zuschrieb. So glaubte man, dass die betäubenden Eigenschaften des Opiums von einem Extractivstoffe, oder auch von einem flüchtigen Bestandtheile verursacht würden. Mit der Untersuchung dieses Pflanzensecretes hatten sich schon im vorigen Jahrhundert manche Chemiker beschäftigt. Im Jahre 1805 beobachtete Derosne, dass der concentrirte, wässerige Opiumextract durch Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag absetzte. Er begnügte sich damit, die Wirkungen dieses Opiumsalzes auf Thiere zu prüfen und fand, dass es die narcotischen Eigenschaften des Opiums in verstärktem Masse besass. 1817 publicirte Sertuerner*), der schon früher sich mit der Untersuchung des Opiums beschäftigt hatte, eine Arbeit, die einiges Aufsehen bei den Chemikern der damaligen Zeit erregte, indem er die Existenz einer dem Ammoniak entsprechenden, organischen Base im Opium nachwies. Er erhielt diesen Körper, indem er den wässerigen Auszug mit Ammoniak fällte, und bezeichnete ihn mit dem Namen „Morphium.“ Zugleich zeigte er 1806, dass derselbe im Opium an eine Säure gebunden sei, die er Mohnsäure oder

*) Gilbert's Annalen 57 auch Annales de Chimie et de Physique 5. 21.

„Meconsäure“ nannte. Er fand, dass diese Säure sich durch Destillation reinigen lasse, und mit Eisenoxydsalzen eine rothe Färbung gebe. Eingehender studirte er diese Säure jedoch nicht. — Seit diesen Arbeiten beschäftigten sich nun eine Reihe von Chemikern mit der Auffindung und Untersuchung vegetabilischer Basen. Ich will hier nur erwähnen, dass Pelletier und Caventou 1818 das Strychnin und Brucin, bald darauf das Chinin und Cinchonin entdeckten.

Robiquet, dem wir die erste eingehende Arbeit*) über Meconsäure verdanken, widerlegte die Behauptung Sertuerner's, dass die Meconsäure an Morphium gebunden sei. Um sie zu erhalten, kochte er den wässerigen Opiumauszug mit Magnesia, den entstandenen Niederschlag von basisch meconsaurem Magnesium führte er in das Baryumsalz über, zersetzte letzteres mit Schwefelsäure und erhielt so die Säure mehr oder weniger rein.

Heute stellt man die Meconsäure nach einer anderen von Gregory**) modificirten Robiquet'schen Methode dar, indem man den mit Marmor neutralisirten Extract mit Chlorcalcium ausfällt und das rohe Calciumsalz reinigt und zersetzt. In der Mutterlauge befinden sich dann die Alkaloide. Die Meconsäure krystallisirt in glänzenden Schuppen, die bei 100° 21% Krystallwasser verlieren.

Beim Umkrystallisiren der Säure bemerkte Robiquet***), dass sich aus den Lösungen, die er lange

*) Annales de Chimie et de Physique 5. 275.
**) Annalen der Chemie 24. 42.
***) Annalen 5. 94.

hatte kochen lassen, eine Säure absetzte, die keine Meconsäure mehr war. Dieselbe krystallisirte in concentrischen harten Aggregaten, die kein Krystallwasser besassen und in Wasser viel schwerer löslich waren, als die Meconsäurekrystalle. Er bezeichnete sie mit dem Namen Parameconsäure, analysirte beide Säuren und ihre Bleisalze und glaubte, dass er es hier mit zwei isomeren Säuren zu thun habe. Er erhielt diese zweite Säure in reinerem Zustande auch durch Kochen der Meconsäure mit Salzsäure. Sertuerner hatte seine Meconsäure der Destillation unterworfen, um sie zu reinigen, dabei aber nicht bemerkt, dass sein Destillationsprodukt ein von der Meconsäure durchaus verschiedenes Aeussere zeigte. Robiquet erhielt diese Säure ebenfalls, erkannte jedoch ihre Verschiedenheit von seiner Ausgangssubstanz sofort und nannte sie „Pyromeconsäure."

Liebig, der einige Zweifel über das von Robiquet gefundene Verhältniss der Meconsäure zur Parameconsäure hegte, gelangte durch Wiederholung der Analysen*) zu anderen Formeln für die beiden Säuren und gab zugleich auch eine befriedigende Erklärung, wie die eine aus der anderen entstand. Er fand, dass der Meconsäure die Zusammensetzung $C_7\ H_4\ O_7 + 3\ H_2O$ zukam, abweichend von der Formel Robiquet's, der $C_7\ H_7\ O_6$ aufgestellt hatte.

Sodann studirte Liebig die Einwirkung von kochender Salzsäure auf Meconsäure und bemerkte, dass dabei eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure eintrat. Die entstandene Säure, sowie ihr Silbersalz

*) Annalen 7. 237.

unterwarf er der Analyse und fand, dass dem Molekül der Säure die Zusammensetzung C_6 H_4 O_5 zukam. Jetzt erklärte sich die Entstehung der Säure, die Liebig Metameconsäure resp. „Comensäure“ nannte, in einfacher Weise. Die Salzsäure spaltet vom Molekül der Meconsäure ein Molekül Kohlensäure ab und geht in Comensäure über:

C_7 H_4 O_7 Meconsäure
C O_2
C_6 H_4 O_5 Comensäure.

Die Meconsäure bildet meistens nur zweifach saure und einfach saure Salze. Liebig erhielt ein Silbersalz mit drei Atomen Silber, wesshalb man die Säure als dreibasisch annnimmt. Die Comensäure ist zweibasisch, gibt jedoch vorzüglich nur die Salze, in welchen nur einer der beiden ersetzbaren Wasserstoffatome durch Metallatome vertreten ist. Von beiden Säuren konnten bis jetzt keine neutralen Aether dargestellt werden.

Die Pyromeconsäure, welche von Robiquet zuerst erwähnt wurde, bildet sich bei der Destillation der Meconsäure oder Comensäure, oder der Calciumsalze dieser Säuren. Robiquet gab ihr die Formel C_5 H_4 O_3. Sie entsteht aus der Meconsäure durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure, enthält also ein Molekül weniger als die Comensäure. Mit ihr isomer ist die Brenzschleimsäure. Liebig nahm als sehr wahrscheinlich an, dass beide Säuren identisch seien. Stenhouse verglich beide mit einander und wies nach, dass nur Isomerie herrschte. Ein Aether der Pyromeconsäure konnte bis jetzt nicht dargestellt werden. Trotzdem

von Stenhouse*) und Brown**) Salze der Pyromeconsäure beschrieben wurden, scheint es bis heute doch noch zweifelhaft, ob man es in der Pyromeconsäure überhaupt mit einer Säure zu thun hat, da jene beiden Chemiker behaupten, die Säure krystallisire aus ihren Lösungen in Kalilauge und Ammoniak unverändert wieder aus, zersetze die kohlensauren Salze nicht und gebe mit Lakmus keine Reaktion. Diese Angaben, welche, wenn sie sich bestätigen, der Pyromeconsäure die Bezeichnung „Säure“ abstreiten, schienen das Studium dieses Körpers interessant zu machen, wesshalb ich von Herrn Prof. Fittig zu einer eingehenden Untersuchung dieser Säure veranlasst wurde. Wie weit es gelang, hier Aufklärung zu schaffen, soll in Nachstehendem gezeigt werden. In zweiter Linie sollten auch die Meconsäure und Comensäure in den Kreis der Untersuchung gezogen und womöglich die Constitution dieser Säurengruppe festgestellt werden.

*) Annalen 49. 18.
**) Annalen 84. 32.

Pyromeconsäure.

Die zu nachstehenden Versuchen angewendete Meconsäure wurde aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Durch eine Elementaranalyse überzeugte ich mich von ihrer Reinheit. Die Säure wurde bei 100° getrocknet und in einem stumpfwinkelig gebogenen Glasrohre der Destillation bei möglichst niedriger Temperatur unterworfen. Verschiedene Versuche, die Säure aus dem Paraffinbade oder aus Kugelröhren zu destilliren, erwiesen sich als weniger praktisch. Zuerst schwärzte sich die Säure, sie schien theilweise zu schmelzen und es sublimirte ein trockenes weisses Pulver über; bald darauf setzten sich an den kalten Glaswänden lange, spiessige Krystalle ab, die bei weiterer Erwärmung schmolzen. Das so entstandene Produkt war vollkommen fest und nicht mit Essigsäure oder Oelen verunreinigt. Die Masse brauchte desshalb nicht abgepresst zu werden, wie Robiquet und Stenhouse empfehlen, sondern wurde sofort einer zweiten Destillation in einer Kugelröhre mit eingestecktem Thermometer unterzogen. Die Säure schmolz zu einer gelbbraunen Flüssigkeit und ging fast vollständig bei 227—228° C (Quecksilberfaden ganz in Dampf) über. Das Destillat sah rein weiss aus. Am Schlusse der Operation stieg die Temperatur plötzlich höher, es trat unter Aufschäumen von Kohlensäureentwicklung Zersetzung ein. An den Gefässwänden blieben einige federförmige Krystalle zurück, welche vielleicht die von Stenhouse beobachtete Paracomensäure gewesen sind, aber nicht weiter untersucht werden konnten.

Das so erhaltene Produkt war reine Pyromeconsäure. Die Ausbeute betrug ungefähr 25% der wasserfreien Meconsäure. Die Säure wurde in heissem Wasser, wovon sie sehr leicht aufgenommen wird, gelöst; beim Erkalten setzten sich schön ausgebildete, zolllange, vierseitige Säulen ab, die sich an der Luft nur wenig veränderten. Die getrocknete krystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunkt 121,5° C., der zwischen dem von Robiquet angegebenen 120—125° liegt. Eine Probe der Säure wurde zwischen zwei Uhrgläsern durch Filtrirpapier sublimirt. Es bildeten sich dünne farblose Täfelchen, welche vollkommen getrocknet, denselben Schmelzpunkt 121,5° zeigten.

Analyse.

0,2278 gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,4464 gr. CO_2 und 0,0701 gr. H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C_5	53,571%	53,434%
H_4	3,571%	3,418%
O_3		

Die Lösung der Pyromeconsäure röthet Lakmus stark, die geringste Spur mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt, bewirkt eine intensiv kirschrothe Färbung, die auch bei Gegenwart von verdünnter freier Salzsäure nicht verschwindet. In Alkohol ist die Säure leicht löslich, in Aether etwas schwerer. In Benzol und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Bringt man einen Krystall in Kalilauge, so löst er sich leicht darin auf, indem sich die Flüssigkeit etwas gelb färbt. Die alkalische Lösung wurde mit Aether zu wiederholten Malen ausgeschüttelt und die vereinigten Aether-

mengen abdestillirt. Im Destillationsgefäss blieb keine Spur eines Rückstandes zurück, woraus hervorgeht, dass die Pyromeconsäure nicht frei in der Kalilauge, sondern als salzartige Verbindung in der Lösung war. Wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, also die pyromeconsaure Verbindung zersetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt, so ging die ganze Pyromeconsäure in den Aether über. Eine andere Probe reiner Säure wurde in Wasser gelöst und so lange mit einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch war. Während des Zusetzens sah man Bläschen von Kohlensäure aufsteigen. Die Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Aethers blieb kein Rückstand, erst nachdem mit Salzsäure die Pyromeconsäure freigemacht worden war, konnte sie in den Aether übergehen.

Hiermit ist festgestellt, dass die Pyromeconsäure eine wirkliche Säure ist, denn alle nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden chemischen Verbindungen, welche die kohlensauren Alkalien zersetzen, sind Säuren, enthalten die Gruppe COOH.

Die Pyromeconsäure scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur spurenweise dampfförmig zu werden, da sie einen starken, brenzlichen Geruch zeigt. Bei 80° schon fängt sie an, sich merklich zu verflüchtigen, etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, verdampft sie rasch. Mit Wasser destillirt, lässt sie sich im Destillat in nicht unbedeutender Menge nachweisen.

Von den Salzen der Pyromeconsäure untersuchte Stenhouse das Kupfer- und das Eisensalz und fand dafür die Formeln $(C_5\ H_3\ O_3)_2\ Cu$ und $(C_5\ H_3\ O_3)_3\ Fe$.

Brown stellte die Salze der Erdalkalimetalle dar und fand dafür die den Stenhouse'schen Salzen entsprechende Formel $(C_5\ H_3\ O_3)_2\ R$.

Pyromeconsaures Kalium.

Eine concentrirte, heisse, alkoholische Lösung von Pyromeconsäure wurde mit alkoholischem Kali im Ueberschuss versetzt. Beim Erkalten schied sich eine dicke Krystallmasse ab, welche von der Mutterlauge abfiltrirt und abgepresst wurde. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schien sich ein Theil des Salzes zu zersetzen, indem sich der Alkohol gelb färbte. Das Salz zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 17,44% K. Da diese Zahl für keine Formel stimmte, wurde das Salz nochmals aus ganz reiner Säure dargestellt, von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol ausgewaschen.

Analyse.

0,2003 gr. Sbsz. verloren bei 100° nichts an Gewicht und gaben mit Schwefelsäure geglüht 0,1156 gr. $K_2\ SO_4$

Berechnet	Gefunden
$C_5\ H_3\ KO_3$	
26,00%	25,871%.

Das Kaliumsalz zersetzte sich bei 130°. Beim Stehen unter dem Exsiccator zeigte es eine eigenthümliche Erscheinung, die wohl von dem Einflusse des Lichtes herrühren wird. Nach einigen Tagen färbte sich das Salz nämlich blaugrün; diese Farbe veränderte sich in grün und braun und nach mehrwöchentlichem Stehen hatte es sich fast wieder rein weiss gefärbt, wie es anfangs war. Die geringe Beständigkeit dieses Salzes

wird wohl der Grund gewesen sein, warum Stenhouse nach mehrmaligem Umkrystallisiren einen geringeren Kaligehalt gefunden hatte.

Pyromeconsaures Baryum.

Eine mit Ammoniak schwach alkalisch gemachte, warme Lösung der Pyromeconsäure wurde mit einer Lösung von Chlorbarium versetzt. Beim Erkalten setzten sich kleine, farblose Nadeln des Calciumsalzes ab, welches aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Dasselbe Salz entstand auch, wenn eine Lösung der Pyromeconsäure in der Wärme mit kohlensaurem Baryum digerirt wurde, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer war. Nur durfte nicht lange Zeit gekocht werden, weil sich dadurch das Salz zersetzte. Die Lösung färbte sich dann braun und gab erst beim Eindampfen zur Trockne einen braunen, nicht krystallisirten Rückstand. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und scheint sich schon bei 140° zu zersetzen, indem es sich braun färbt und zu riechen beginnt.

Analyse.

0,1675 gr. gaben 0,0661 gr. Ba SO_4:

Berechnet	Gefunden
$(C_5\ H_3\ O_3)_2$ Ba	
38,16% Ba	23,201% Ba.

Aus dieser Analyse ging merkwürdiger Weise hervor, dass das Salz fast 15% Ba weniger enthielt, als die von Brown für dasselbe Salz gefundene Formel verlangt. Zufällig zeigte sich, dass, wenn man das Molekulargewicht der Pyromeconsäure verdoppelte und für ein Baryumsalz $(C_{10}\ H_7\ O_6)_2$ Ba den Baryumge-

halt berechnete, dieser mit dem gefundenen übereinstimmte:

Berechnet	Gefunden
$(C_{10}\,H_7\,O_6)_2\,Ba$	
23,49% Ba	23,201% Ba.

Pyromeconsaures Calcium.

Das Calciumsalz wurde wie das Baryumsalz durch Zusatz von Chlorcalciumlösung zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung der Pyromeconsäure erhalten. Dasselbe Salz entstand auch durch Auflösen von Kalkspathpulver in Pyromeconsäure. Das Salz krystallisirt wie das Baryumsalz in Nadeln und unterscheidet sich von demselben nur dadurch, dass es in Wasser schwerer löslich ist. Es schien sich ebenfalls schon bei 140° zu zersetzen, und reagirte wie das Baryumsalz alkalisch. Die nach den beiden Methoden dargestellten Salze wurden bei 100° getrocknet, wo sie nichts an Gewicht verloren:

Analysen.

I. 0,1659 gr. gaben 0,0472 gr. $CaSO_4$
II. 0,0716 gr. gaben 0,0202 gr. $CaSO_4$

Berechnet für	Gefunden	Berechnet für
$(C_5\,H_3\,O_3)_2\,Ca$		$(C_{10}\,H_7\,O_6)_2\,Ca$
15,26% Ca	I. 8,367% Ca	8,23% Ca
	II. 8,297% Ca.	

Pyromeconsaures Kupfer

wurde zuerst nach dem von Stenhouse angegebenen Verfahren dargestellt, indem die Säurelösung mit reinem, gefälltem, überschüssigem Kupferoxyd digerirt wurde. Das Salz schied sich sofort wegen seiner Schwerlöslichkeit

zwischen dem Kupferoxyd aus und wurde davon durch successives Digeriren mit heissem Wasser getrennt. Aus der schönen, smaragdgrünen Lösung setzten sich beim Erkalten ebenso gefärbte, zarte, seidenglänzende Nadeln ab, die viel Wasser zur Lösung bedurften. Das Salz wurde noch auf andere Weise erhalten, indem die wässerige Lösung der Pyromeconsäure ammoniakalisch gemacht und eine Lösung von reinem, schwefelsaurem Kupfer zugesetzt wurde. Die mit Ammoniak neutral gehaltene Flüssigkeit schied eine dicke Krystallmasse des Salzes ab, welche von der Mutterlauge abgepresst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es entstanden dieselben grünen Nadeln, die sich im Wasser schwer wieder auflösten. Das Salz färbt wie die anderen Salze Eisenchloridlösung wie die freie Säure. Beim Eindampfen seiner Lösung zersetzte es sich unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers. Bei 120° nahmen die Salze nicht merklich an Gewicht ab.

Analysen.

I. 0,2510 gr. Substanz gaben 0,3855 gr. CO_2 und 0,0491 gr. H_2O.

II. 0,1214 gr. gaben 0,0337 gr. CuO

III. 0,1748 gr. gaben 0,0478 gr. CuO.

Berechnet für $(C_5\ H_3\ O_3)_2$ Cu	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}\ H_7\ O_6)_2$ Cu
	I.	II.	III.	
C =42,04%	41,884%	—	—	C =47,11%
H = 2,10%	2,173%	—	—	H = 2,74%
Cu=22,21%	—	22,165%	21,836%	Cu=12,44%
O =33,65%	—	—	—	O =37,71%
100,00				100,00

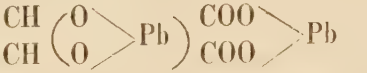
Das Kupfersalz zeigt die dem Kaliumsalz eigene Erscheinung, beim Stehen sich braun zu färben. Solches Salz löste sich in Wasser wieder mit grüner Farbe auf.

Die merkwürdige Thatsache, dass die oben beschriebenen Salze des Baryums und Calciums der bisher für dieselben angenommenen Formel nicht entsprechen, setzt das bis heute für die Pyromeconsäure aufgestellte Molekulargewicht in Zweifel. Will man die Formel $C_5\ H_4\ O_3$ aufrecht erhalten, so stellen Kalium- und Kupfersalz die normalen Salze dieser Säure dar. Baryum- und Calciumsalz müssen dann als molekulare Verbindungen der neutralen Salze mit zwei Molekülen freier Säure $C_5\ H_4\ O_3$ betrachtet werden. Wir kennen zwar nur einen einzelnen ähnlichen Fall. Aus einer Auflösung von essigsaurem Kalium in Essigsäure krystallisirt ein Salz $C_4\ H_7\ O_4\ K$ heraus, welches wir uns so constituirt denken, dass an das Molekül des neutralen Salzes $C_2\ H_3\ K\ O_2$ noch ein Molekül freier Säure angelagert ist, in derselben Weise wie sich Krystallwasser an eine chemische Verbindung anschliesst: $C_4\ H_7\ O_4\ K = [(C_2\ H_3\ O_2\ K) + (C_2\ H_4\ O_2)]$.

Analoger Weise käme dann diesen Salzen die Formel $[(C_5\ H_3\ O_3)_2\ R + 2\ (C_5\ H_4\ O_3)]$ zu.

Verdoppelt man das Molekulargewicht der Pyromeconsäure, so sind Baryum- und Calciumsalz die normalen Salze der Säure $C_{10}\ H_8\ O_6$. Dann muss für Kaliumsalz und Kupfersalz angenommen werden, dass in der einbasischen Säure $C_{10}\ H_8\ O_6$ ein zweites Wasserstoffatom vorhanden ist, welches nicht durch Baryum und Calcium, aber durch Kalium und Kupfer ersetzt wird. Den Salzen kommen dann die For-

meln $C_{10} H_6 K_2 O_6$ und $C_{10} H_6 Cu O_6$ zu. Wir kennen in der organischen Chemie analoge Fälle: z. B. sind in dem weinsauren Blei von der Zusammensetzung:



nicht nur die beiden durch Metalle ersetzbaren Carboxylwasserstoffe durch Blei ersetzt, sondern noch zwei andere Wasserstoffatome, die alkoholischen Hydroxylgruppen angehören. Auch die einbasische Harnsäure bildet eine zweite Reihe von Salzen, in denen ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist. Die für das Kupfersalz ausserdem noch bestehende Möglichkeit, dass es sich von dem dem Kupferoxydul entsprechenden Hydroxyd Cu O H. (oder $Cu_2 (OH)_2$) ableitete und $C_{10} H_7 O_6$ Cu zusammengesetzt sei, wurde durch einige Reaktionen auf Kupferoxydulsalze widerlegt.

Es schien nun nicht schwierig zu sein, auch das neutrale Kupferoxydsalz $(C_{10} H_7 O_6)_2$ Cu aus dem Baryumsalz zu erhalten, indem man aus letzterem das Baryum mit schwefelsaurem Kupfer ausfällte. Der Versuch wurde gemacht und es schien zuerst, als ob sich wirklich ein anderes Salz gebildet hätte. Auf Zusatz von umkrystallisirtem Kupfervitriol zu der concentrirten Baryumsalzlösung fiel nur schwefelsaures Baryum aus, während das Salz $C_{10} H_6 Cu O_6$ seiner Schwerlöslichkeit halber hätte mit ausgeschieden werden sollen. Die filtrirte Lösung wurde unter der Luftpumpe verdunstet und das auskrystallisirte Kupfersalz analysirt:

Analyse.

0,1764 gr. bei 100° getrocknet gaben 0,0494 gr. CuO.

Berechnet für	Gefunden
$(C_5\ H_3\ O_3)_2\ Cu$	
22,214% Cu	22,360% Cu.

Ich hatte also kein neues, sondern das Salz $(C_5\ H_3\ O_3)_2\ Cu$ erhalten und die Reaktion musste nach einer der beiden Formeln verlaufen sein:

$$[(C_5\ H_3\ O_3)_2\ Ba + 2\ (C_5\ H_4\ O_3)]$$
$$+ Cu\ SO_4 = (C_5\ H_3\ O_3)_2\ Cu + 2\ (C_5\ H_4\ O_3) + Ba\ SO_4$$

oder:

$$(C_{10}\ H_7\ O_6)_2\ Ba + Cu\ SO_4 = C_{10}\ H_6\ O_6\ Cu + C_{10}\ H_8\ O_6 + Ba\ SO_4.$$

Die Mutterlauge, aus welcher das Kupfersalz auskrystallisirt war, musste also freie Säure enthalten. Beim Ausschütteln mit Aether ging in der That freie Pyromeconsäure in Lösung, die nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb.

Dass das Kupfersalz auf Zusatz des Kupfervitriols nicht sofort ausgeschieden wurde, muss dem Vorhandensein der freien Säure zugeschrieben werden.

Es müssen nun hier einige Versuche kurze Erwähnung finden, die in der Absicht angestellt wurden, Zersetzungsprodukte der Pyromeconsäure zu liefern, welche auf ihre Constitution Licht hätten werfen können. Leider scheiterten manche dieser Versuche an der Indifferenz der Pyromeconsäure und ihrer Eigenschaft, von allen kräftig wirkenden Körpern vollständig zerstört zu werden.

Um einen Aether der Pyromeconsäure zu erhalten, wurde die Säure in kaltem, absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Während des

Einleitens schied sich ein Krystallpulver aus, welches den Schmelzpunkt 121° zeigte, also unveränderte Säure war.

Da das zur Aetherdarstellung sonst in Anwendung kommende Silbersalz bei der Pyromeconsäure sich nicht unzersetzt verarbeiten lässt, wurde das trockene Calciumsalz mit trockenem Jodaethyl zusammengebracht. Weder bei der Temperatur des Wasserbades, noch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° fand Einwirkung statt. Beim Ausschütteln mit Aether wurden nur Spuren von unveränderter Säure erhalten.

Pyromeconsäure wurde mehrere Tage lang am Rückflusskühler mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt. Da sich beim Erkalten der Flüssigkeit nichts abgeschieden hatte, wurde eine Probe davon im Luftbade auf 100° erwärmt. Dieselbe verflüchtigte sich nach kurzer Zeit. Das nach dem Verdunsten über Schwefelsäure und Kali erhaltene Produkt, war nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast reine Pyromeconsäure.

Ein Versuch, Brom zum Molekül der Pyromeconsäure zu addiren, wurde in der Weise ausgeführt, dass die Säure in Schwefelkohlenstoff suspendirt und unter Abkühlung Brom in Schwefelkohlenstofflösung zugetröpfelt wurde. Das Brom verschwand theilweise, die Säure löste sich zwar nicht auf, nahm jedoch ein ganz anderes Aussehen an. Sie wurde längere Zeit bei einer Temperatur von 0° mit dem Brom in Berührung gelassen, sodann aus der Flüssigkeit, die etwas Bromwasserstoffnebel an die Luft abgab, herausgenommen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei sie sich theilweise zersetzte. Die umkrystallisirte Säure enthielt

Brom, war bei 80° flüchtig und schmolz bei 150° unter vollkommener Zersetzung. Die Säure zeigte dieselben Eigenschaften, wie das von Brown dargestellte Substitutionsprodukt $C_5 H_3 Br. O_3$, wofür auch die Analysen Näherungswerthe gaben. Da die vom Sumpfgase sich ableitenden Säuren, deren Atomverhältniss uns zur Annahme doppelter Kohlenstoffbindung oder freier Valenzen zwingt, Brom addiren, so spricht das Verhalten der Pyromeconsäure vielleicht für das Vorhandensein eines Benzolkernes in ihrem Molekül.

In Wasser gelöste Pyromeconsäure wurde mit Natriumamalgam zusammengebracht. Die Lösung färbte sich rothbraun und der Wasserstoff schien absorbirt zu werden. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure stets sauer gehalten. Nachdem die Einwirkung beendigt war, wurde die saure Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem der Aether abdestillirt war, blieb nur eine Spur eines röthlichen Oeles zurück, das in gar keinem Verhältniss zur angewandten Säure stand. Es musste desshalb angenommen werden, dass die etwa gebildete Säure in Aether schwerlöslich sei und sich noch in der wässerigen Lösung befinde. Letztere wurde desshalb eingedampft, das auskrystallisirte, schwefelsaure Natron entfernt und die schliesslich sehr eingeengte Lösung mit schwefelsaurem Zink oder Kupfervitriol zu fällen gesucht. Es entstanden jedoch keine Fällungen; ebenso wenig liess sich das Bleisalz darstellen. Wo die Säure schliesslich geblieben, war nicht ersichtlich. Eine Zersetzung der Säure durch die überschüssige Schwefelsäure voraussetzend, wiederholte ich den Versuch in alkalischer Lösung, aber

wieder war die ganze angewendete Substanz bis auf Spuren hin verschwunden.

Pyromeconsäure wurde in der Kälte mit concentrirter, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Säure löste sich vollkommen darin auf, trotz häufigen Umschüttelns und tagelangen Stehens schied sich jedoch aus der Flüssigkeit nichts ab. Sie wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohre im Wasserbade und da keine Einwirkung erfolgte, bei höherer Temperatur im Luftbade erhitzt. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde von einigen Flocken abfiltrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende, braunschwarze, spröde Masse zeigte, dass die Bromwasserstoffsäure eine tiefer greifende Zersetzung bewirkt haben musste.

Auch beim Destilliren mit gebranntem Kalk schien sich die Pyromeconsäure vollständig zu zersetzen. Es destillirte nur etwas Wasser über, welches einen scharfen zu Thränen reizenden Geruch besass, während sich die zurückbleibende Masse schwarz färbte.

Mit ganz verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bis 140° erhitzt, zersetzte sich die Pyromeconsäure theilweise zu einer braunen Substanz, während die Hauptmenge unverändert blieb.

In rauchender, kalt gehaltener Salpetersäure löste sich die Pyromeconsäure unter Kohlensäureentwicklung auf. Eine Farbenänderung war nicht zu bemerken. Mit Wasser zusammengebracht entstand keine Fällung; mit Ammoniak übersättigt, färbte sich die Flüssigkeit tiefroth und zeigte einen nicht unbedeutenden Gehalt von Oxalsäure.

Einwirkung von Barytwasser auf Pyromeconsäure.

Pyromeconsäure wurde in Wasser gelöst und mit einer filtrirten Lösung von Barythydrat versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirte. Es schied sich ein weisser Niederschlag des Baryumsalzes ab. Die ganze Masse wurde in einem Kolben destillirt. Nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit rothbraun, das Baryumsalz schien in einen grauen Niederschlag überzugehen. Im Kühlrohre setzten sich am Anfange der Operation Oeltröpfchen ab, die in Wasser sehr leicht löslich schienen. Beim ersten Versuch wurde vier Tage lang destillirt und das übergehende Wasser stets durch verdünntes Barytwasser ersetzt. Da ich jedoch bei einem späteren Versuche bemerkte, dass schon nach zweistündigem Kochen eine herausgenommene und mit Salzsäure versetzte Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keine rothe Reaktion mehr gab, so wurde für die Folge nur bis zum Verschwinden der Reaktion destillirt.

Es resultirten dann das Destillationswasser und im Destillationsgefäss eine rothbraune Flüssigkeit, worin ein grauer Niederschlag suspendirt war.

Das Destillat wurde abermals destillirt und nur das zuerst übergehende Wasser gesammelt, da in diesem die ganze Menge des flüchtigen Oeles enthalten sein musste. Diese Flüssigkeit reagirte nicht auf Lakmus und besass einen sehr intensiven aetherischen Geruch. In einem Theil der Flüssigkeit wurde soviel Pottasche aufgelöst, als davon aufgenommen wurde, doch konnte dadurch keine Abscheidung des Oeles bewirkt werden.

Erst nach mehrmaligem Destilliren, und dadurch bewirkter Concentration der wässeriger Lösung, schieden sich auf dem Wasser kleine, gelbe Oeltröpfchen ab. Man hätte aber grosse Mengen von Pyromeconsäure in Arbeit nehmen müssen, um eine zur Untersuchung genügende Menge des Oeles zu erhalten. Mit etwas salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt, bildete sich nach längerem Stehen an den Gefässwänden ein Silberspiegel. Diese Eigenschaften dürften es vielleicht als nicht unwahrscheinlich erscheinen lassen, dass dieser Körper der Gruppe des Aldehyde angehört.

Die im Destillationsgefäss zurückgebliebene Lösung wurde vom Niederschlage abfiltrirt und letzterer so lange mit Wasser ausgewaschen, als noch Baryum in beträchtlicher Menge im Waschwasser nachgewiesen werden konnte. Der Niederschlag wurde zu einer späteren Prüfung aufbewahrt, in die Lösung aber so lange Kohlensäure in der Siedehitze eingeleitet, bis aller überschüssiger Baryt gefällt war. Die abfiltrirte Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft. Während des Eindampfens wurde keine Abscheidung bemerkt. Es blieb schliesslich ein Baryumsalz in Form einer gummiartigen Masse zurück. Die Ausbeute an diesem Salz war bei den verschiedenen Versuchen nicht dieselbe. Wurde nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Barythydrat angewendet, so bildete sich mehr unlösliches Salz und mehr färbende Substanz. Das Auftreten des scharfen Geruchs schien das sicherste Zeichen, dass die Reaktion eingeleitet sei. Die physikalischen Eigenschaften des Baryumsalzes schienen zuerst nicht günstig zu sein. Es war in Wasser sehr leicht

löslich, wenige Tropfen genügten, um eine grosse Menge Salz aufzulösen. Wurde die Lösung über Schwefelsäure verdunstet, so blieb das Salz in einem dem Colophonium ähnlichen Zustande zurück. Wurde die wässerige Lösung mit Alkohol versetzt, so schied das Salz sich in Flocken fast vollkommen ab. Nach einiger Zeit schienen die Flocken in einen körnigen Zustand überzugehen und setzten sich an den Gefässwänden fest. Das so ausgefällte Salz sah rein weiss aus. Alle Versuche, das durch mehrmaliges Ausfällen gereinigte Salz aus Mischungen von Alkohol und Wasser krystallisirt zu erhalten, waren vergeblich, so dass daran gedacht werden musste, andere Salze mit günstigeren Eigenschaften darzustellen. Die mit den verschiedenen Baryumsalzen gemachten Analysen zeigten einen Gehalt von 53—58% Ba. Ein Theil des Baryumsalzes wurde durch Ausfällen mit Schwefelsäure und Digeriren der Lösung mit kohlensaurem Kalk in das Calciumsalz übergeführt. Dieses zeigte jedoch dieselben Eigenschaften. Einmal erhielt ich eine krystallinische Abscheidung, aber in so concentrirter, syrupdicker Lösung, dass eine Trennung von der Mutterlauge unmöglich war.

Das Zinksalz wurde aus dem Baryumsalz durch Wechselzersetzung mit schwefelsaurem Zink dargestellt. Die eingedampfte Lösung schien sich ebenso zu verhalten, wie die der übrigen Salze. Nach langen, zeitraubenden Bemühungen gelang es jedoch schliesslich, das Zinksalz aus einer Mischung von Alkohol und Wasser in schönen, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, die sich nun aus Wasser leicht umkrystallisiren liessen.

Analysen.

I. 0,3132 gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren 0,0595 gr. Wasser bei 100^0 = 18,99%.

II. 0,2537 gr. bei 100^0 getrocknet gaben 0,1442 gr. CO_2 und 0,0354 gr. H_2O.

III. 0,2338 gr. bei 100^0 getrocknet gaben 0,1225 gr. Zn O.

C 15,501% : 12 = 1,29 = 2
H 1,550% : 1 = 1,55 = 2
O 40,904% : 16 = 2,55 = 4
Zn 42,045% : 65 = 0,65 = 1
100,000

Dem Zinksalz kommt desshalb die Formel $C_2 H_2 O_4 Zn$ oder $(HCOO)_2 Zn$ = ameisensaures Zink zu.

Berechnet für ameisensaures Zink $(HCOO)_2 Zn$		Gefunden	
C	15,483%	C	15,501%
H	1,290%	H	1,550%
O	—		—
Zn	41,935%	Zn	42,045%
2 Molek. H_2O.	18,84%	2 Mol. H_2O.	18,99%

Einige Versuche bestätigten die Analysen. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, trat der stechende Geruch der Ameisensäure auf; das durch Fällung dargestellte Silbersalz zeigte die für ameisensaures Silber charakteristische Eigenschaft, schon beim gelinden Erwärmen Silber abzuscheiden.

Der unlösliche Rückstand, der sich bei der oben beschriebenen Reaktion gebildet hatte, löste sich in Salzsäure unter Aufbrausen auf. Die mit Schwefelsäure genau ausgefällte Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen

eine unbedeutende Menge einer krystallinischen Materie. Der Niederschlag bestand also hauptsächlich aus kohlensaurem Baryum.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Pyromeconsäure mit überschüssigem Barytwasser gekocht in Ameisensäure und Kohlensäure, nebst Spuren des oben beschriebenen Oeles zerfällt.

Man sieht übrigens aus den Eigenschaften der beschriebenen Salze, dass geringe Spuren von Verunreinigungen die Löslichkeit eines Salzes wesentlich modificiren und seine Krystallisationsfähigkeit vollständig zu Nichte machen können.

Diese Zersetzung der Pyromeconsäure mit Barythydrat hätte gut einen Schluss auf ihre Constitution erlauben können, wenn es möglich gewesen wäre, einen grösseren Atomcomplex vom Moleküle der Säure abzuspalten, oder wenigstens einen dritten Körper zu erhalten, der sich bei dieser Zersetzung noch gebildet haben muss, da sonst der grosse Ueberschuss von Kohlenstoff, der bei einer Zerlegung der Pyromeconsäure in Ameisensäure und Kohlensäure übrig bleibt, nirgends Platz findet.

Comensäure.

Die Comensäure wurde nach Robiquet's Verfahren durch Kochen der Meconsäure mit Salzsäure dargestellt, und nach einmaligem Umkrystallisiren als röthlich weisses Krystallpulver erhalten. Weniger gut bildet sich die Säure durch Erhitzen der Meconsäure auf 220°. Es scheint dabei eine weitergehende Zersetzung einzutreten. In der Absicht einen neutralen Aether der Comensäure zu erhalten, wurde die Säure, wie bei der Pyromeconsäure schon beschrieben, mit Salzsäuregas

in alkoholischer Lösung gesättigt. Es wurden hierbei nur die Angaben von How*) bestätigt gefunden, der auf dieselbe Weise nur den sauren Aether erhielt. Die Einwirkung von Barytwasser verlief in derselben Weise, wie bei der Pyromeconsäure, nur nicht so rasch, da das schwerlösliche comensaure Baryum schwer zersetzt wurde. Das flüchtige Produkt trat wieder auf, aber auch hier nur in Spuren. Das entstandene Baryumsalz wurde in das Zinksalz übergeführt und letzteres analysirt:

Analyse.

0,1375 gr. bei 100° getrocknet gaben 0,0717 gr. Zn O.

Berechnet für $(HCOO)_2$ Zn	Gefunden
41,93% Zn	41,84% Zn.

Der unlösliche Rückstand der verhältnissmässig grösser war, als bei der Pyromeconsäure, bestand auch wesentlich nur aus kohlensaurem Baryum.

Meconsäure.

Auch bei der Meconsäure war vor Allem danach zu trachten, den neutralen Aether mit drei Alkoholradikalen im Molekül darzustellen, da von diesem ausgehend, leicht Hydroxylgruppen in der Säure hätten nachgewiesen werden können. Durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure entsteht derselbe nicht, wie How**) nachgewiesen hat. Da jedoch das Silbersalz mit drei Atomen Silber schon von Liebig dargestellt und untersucht worden war, so musste sich

*) Annalen 80, 88.

**) Annalen 83, 357.

dieses gut dazu eignen, um, nach der bekannten Reaktion mit Jodäthyl die drei Atome Silber durch drei Gruppen C_2 H_5 auszutauschen.

Das Silbersalz wurde nach der von Liebig angegebenen Methode ausgefällt, ausgewaschen und gut getrocknet mit der berechneten Menge trockenen Jodaethyls zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat Reaktion unter Erwärmung ein; nachdem diese beendigt und noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren blieb ein gelbes Oel, das zu einer Krystallmasse erstarrte. Von der Mutterlauge abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildeten sich sechsseitige Täfelchen, welche den Schmelzpunkt 113° zeigten.

Die drei Elementaranalysen gaben keine genauen Resultate, sondern ein Kohlenstoffgehalt von circa 50,5% C, während ein neutraler Aether 54,9% C verlangt. Die Werthe nähern sich jedoch dem einfachsauren Aether, mit 51,5% C. Auf diese Weise entstand der neutrale Aether nicht, und es wurde nun das zur Darstellung verwendete Silbersalz analysirt. Es fand sich nun auch, dass aus dem Silbersalz ein neutraler Aether sich nicht bilden konnte, da dasselbe gar kein neutrales Salz war. Zwei Analysen zeigten 55,91% und 56,19% Ag, während C_7 H Ag_3 O_7 62,20% und einfach saures C_7 H_2 Ag_2 O_7 52,20% Ag. enthalten. Das Silbersalz wurde nun zu wiederholten Malen nach der Vorschrift Liebig's dargestellt und die Bildung des sauren Salzes durch längeres Kochen verhindert, wobei sich das weisse, saure Salz leicht in das neutrale, gelbe ver-

wandeln soll. Drei auf diese Weise dargestellte Salze zeigten jedoch 57, 59 und 60% Ag.

Diese Schwierigkeit der Darstellung des reinen neutralen Silbersalzes, welche hier eine Sistirung der Versuche zur Folge haben musste, ebenso der Umstand, dass es bis jetzt auf keine Weise gelang, einen neutralen Aether darzustellen, müssen die Frage auftreten lassen, ob in der Meconsäure überhaupt eine dritte Carboxylgruppe vorhanden, ob die Comensäure, die sich analog zu verhalten scheint, überhaupt zweibasisch ist? Dies zu entscheiden, muss allerdings weiteren Versuchen anheim gestellt werden.

Meconsäure löste sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure auf; noch bevor völlige Lösung eintrat, erstarrte schon die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Masse, welche herausgenommen, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet, zarte, seidenglänzende Schuppen bildete, die aber kein Brom enthielten, und desshalb wohl die unveränderte, wasserfreie Säure gewesen sind.

1866 veröffentlichte v. Korff*) eine Arbeit, worin er die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Meconsäure eingehender studirte, und eine zweibasische Hydromeconsäure $C_7 H_{10} O_7$ beschrieb, die jedoch, wie ihre Salze nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Diese Versuche wurden nach dem von v. Korff angegebenen Verfahren wiederholt und aus 10 gr. kryst. Meconsäure 3 gr. der rohen Hydrosäure, die eine colloidartige Masse darstellte, erhalten. Die Säurelösung wurde so lange mit kohlensaurem Calcium di-

*) Annalen 138, S. 191.

gerirt, als die Flüssigkeit noch sauer reagirte. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung des Salzes wurde eingedampft, die concentrirte Lösung mit Alkohol, worin das Salz unlöslich ist, versetzt. Das Calciumsalz wurde auf diese Weise rein weiss erhalten. Die kalte gesättigte Lösung desselben scheidet schon beim gelinden Erwärmen, mehr aber beim Kochen den grössten Theil des Salzes ab. Liess man die Flüssigkeit erkalten, so löste sich das Salz fast vollkommen wieder auf, zeigte also die Eigenschaft, wie das buttersaure Calcium, in heissem Wasser schwerer löslich zu sein, als in kaltem. Krystallisirt konnte das Salz nicht erhalten werden. Es zeigte einen Calciumgehalt von 16,54%, der mit dem für die v. Korff'sche Formel berechneten nicht übereinstimmt. Die Lösung des Calciumsalzes wurde mit neutralem salpetersaurem Silber ausgefällt und das entstandene weisse Salz durch Auswaschen mit wenig Wasser gereinigt und dann getrocknet. Es muss vor Licht geschützt werden, da es sich sonst oberflächlich zersetzt. Es zeigte bei 60° getrocknet und analysirt einen Silbergehalt von 53,7% während v. Korff 51,42% fand; durch eine Elementaranalyse gelangte ich zu keiner mit den Salzen v. Korff's übereinstimmenden Formel. Das Baryumsalz, welches dem Calciumsalz analog aus der freien Säure dargestellt wurde, war in Wasser schwer löslich und schied sich beim Eindampfen seiner Lösung in gelben Schuppen ab. Das so erhaltene Salz zeigte einen Gehalt von 45,9% Ba (bei 100° getrocknet). Es schienen sich zwei verschiedene Salze zu bilden; beim Eindampfen der Lösungen hörte bei einer gewissen Concentration die Abscheidung auf, und beim völligen

Eindampfen zur Trockne blieb ein anderer, leicht löslicher Theil zurück. v. Korff's Baryumsalz ist leicht löslich, enthält fast 6% Ba weniger, und die Analysen seines Salzes differiren selbst um ein Procent von seiner berechneten Formel, was er der Bildung eines basischen Salzes zuschreibt. Das Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Das Kupfersalz, welches aus dem Baryumsalz durch Wechselzersetzung mit schwefelsaurem Kupfer erhalten wurde, ist leicht löslich; beim Eindampfen seiner Lösung zersetzte sich ein kleiner Theil unter Abscheidung von Kupferoxyd. Beim Verdunsten unter der Luftpumpe blieb es als grüne, zersprungene Masse zurück. Die aus dem Baryumsalz dargestellte freie Säure verhielt sich dem Kupfersalz analog.

Bei diesen bis jetzt so ungünstigen Eigenschaften dieser Hydrosäure und ihrer Salze, besonders wenn man die Bildung von basischen Salzen noch in Betracht zieht, die sich ohne Krystallisation gewiss niemals von den neutralen Salzen werden trennen lassen, scheint mir die Feststellung einer Formel, die Werth für die Chemie besitzt, mit Schwierigkeiten verbunden zu sein.

Strassburg i. Elsass, den 3. August 1876.